

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 松 川 将 治

ニトロシル配位子（以下 NO 配位子）は 3 電子供与の直線型 (NO^+) と 1 電子供与の屈曲型 (NO^-) の二つの配位様式をとることで様々な電子状態・配位環境にある錯体を安定化することが可能である。また直線型から屈曲型への異性化に伴って金属上に空いた配位座が発生することから、ニトロシル錯体には潜在的な配位不飽和性があるものといえる。従って、近傍に位置する複数の金属中心上に NO 配位子を導入した多核錯体においては、NO 配位子が多核金属中心の電子制御を柔軟に行うことで多様な構造、反応性を賦与し、通常の単核、多核錯体とは異なった基質分子の活性化が実現できる可能性がある。また一方で、NO 配位子自体が多核反応場上で特異な化学変換を受けることも期待され、金属酵素による一酸化窒素分子の生化学的変換との関連から興味を持たれる。しかし実際に NO 配位子の持つ特性に焦点を当て、多核ニトロシル錯体の合成と反応性の開発を系統立てて行った研究例はほとんどない。本論文は、金属架橋配位子として効果的な硫黄配位子をニトロシル錯体上に導入することで、得られる単核あるいは多核錯体の構造・反応性が NO 配位子によってどのように制御されるのか、また多核反応場に取り込まれた NO 配位子がどのような反応性を示すのかを解明することを目的に行った研究の結果をまとめたものであり、5 章より構成されている。

第 1 章では序論として、NO 配位子の持つ一般的な化学的性質、現在までのニトロシル錯体についての研究を概観し、さらに遷移金属多核錯体の特性について言及した後、本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章では、イリジウムのニトロシル錯体とチオラートアニオンとの反応により、チオラートの置換基の種類に応じて多様な構造、核数、金属の酸化数を持つ錯体得られることを明らかとしている。これらの錯体中では、NO 配位子が金属中心の配位子の立体的、電子的性質に応じて配位様式を変化させることで錯体の安定化に寄与しており、NO 配位子の電子的柔軟性が顕著に現れている。さらに、得られた錯体を酸塩化物で処理することで、NO 配位子にかわって反応場となりうる塩素配位子が錯体上に導入されるという結果を見出した。例えば単核ビス（アレーンチオラート）錯体からは、直線型 NO 配位子が引き抜かれることで錯体が二核化し、クロロ及び架橋ジアリールジスルフィド配位子を持つ錯体を得ることが出来た。

第3章では、第2章で述べたジアリールジスルフィド架橋二核錯体上のジアリールジスルフィド配位子が置換活性であることを見出し、その各種小分子による置換反応を検討した。その結果、ジスルフィドの解離により生成する二核配位サイト上には、二分子のイソシアニド及び一酸化炭素分子が平行に、また一分子のヒドラジンが架橋配位する一方、ヒドロキシルアミンは、水素結合ネットワークの形成を伴って二分子が非対称に取り込まれることが明らかとなった。このように、ニトロシルチオレート錯体から導かれる二核錯体が基質の特異な取り込みを行う二核配位サイトを提供することが明らかとなった。

第4章では、ニトロシル錯体とヒドロスルフィド錯体との反応により非対称なスルフィド架橋二核錯体を合成し、その反応性を調べた。イリジウム、ロジウム、ルテニウムのニトロシル錯体とイリジウムのヒドロスルフィド錯体の反応により得られる二核錯体は、NO 配位子により安定化された特異な構造、原子価の金属中心を持ち、金属間には反応場となる空間が存在する。これら錯体中の直線型 NO 配位子が屈曲型へと変化することで、基質分子を金属上に取り込みうることも見出した。

第5章では、後周期金属ヒドロスルフィド錯体と前周期金属ニトロシル錯体とを組み合わせることで得られる混合金属二核錯体に関する研究を行い、末端 NO 配位子の新しいパターンの反応性を見出した。すなわち、9 族金属（ロジウム、イリジウム）と6 族金属（モリブデン、タングステン）を含む硫黄架橋二核錯体を合成し、求電子剤との反応を検討した結果、タングステンを含む錯体では NO 配位子の酸素原子が反応点となりアルキル化が進行した。この結果は通常の単核錯体ではみられないもので、9 族金属により W-NO フラグメントが極めて電子豊富となったことを反映しており、混合金属多核錯体上における NO 配位子の化学変換反応として興味深い。またモリブデンを含む錯体では求電子攻撃が架橋硫黄原子上に進行するという対照的な結果についても報告している。

以上のように本論文では、NO 配位子が金属に対する供与電子数を調節することで、金属周りの配位環境に応じて多様な単核・多核構造を安定化することを明らかとした。また、その NO 配位子の異性化が多核錯体上への新たな配位子の取り込みにおいて有効に機能すること、さらに金属間の相互作用により NO 配位子が新しいパターンの反応性を示すことを見出した。これらの成果は、有機金属化学、錯体化学、生物無機化学的にきわめて重要な知見である。

よって本論文は、博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。